

**(54) OXIDATION-RESISTANT CARBON MATERIAL**

(11) 4-300247 (A) (43) 23.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-413604 (22) 5.12.1990  
 (71) TOUYOU TANSO K.K. (72) TOSHIKI SOGABE(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C04B35/52, B22F3/14, H05B3/14// B22D11/10

**PURPOSE:** To improve oxidation resistance without lowering physical properties of carbon material by impregnating a carbon base with boron oxide, etc., baking under a given condition and uniformly dispersing boron in fine particles into carbon.

**CONSTITUTION:** A carbonaceous base comprising a high-density isotropic graphite material or a carbon composite material reinforced with carbon fibers is prepared. The carbonaceous material is impregnated with boron oxide or a hydrated composition thereof. Then the carbonaceous base impregnated with boron is baked under pressure of an inert gas at  $\geq 1,500^{\circ}\text{C}$  to give an oxidation-resistant carbon material comprising a composite material of carbon and boron.

BEST AVAILABLE COPY

**(54) SINTERED MATERIAL OF CERAMICS**

(11) 4-300248 (A) (43) 23.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-64604 (22) 28.3.1991  
 (71) MITSUBISHI HEAVY IND LTD (72) HIDEO TSUNODA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C04B35/58, C04B35/80

**PURPOSE:** To prevent occurrence of chipping caused by deficiency and falling off by sintering mixed powder of a binder consisting essentially of AlN and TiN in a given ratio.

**CONSTITUTION:** This sintered ceramic material is formed by sintering mixed powder comprising 40-80vol.% TiN, AlN as a main component of binder and the rest sintered. A raw material selected from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  is used as part of the binder. The sintered ceramic material is used for high-speed cutting processing of high hard material such as bearing steel.

**(54) RESISTOR FOR ALUMINUM NITRIDE HEATER AND RESISTANCE PASTE COMPOSITION**

(11) 4-300249 (A) (43) 23.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-63306 (22) 27.3.1991  
 (71) KAWASAKI STEEL CORP(4) (72) TADASHI NAKANO(7)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C04B35/58, H05B3/14

**PURPOSE:** To provide a resistance heating element for heater, formed on a sintered material of aluminum nitride wherein the heating element is formed by printing the surface of sintered material of aluminum nitride with a paste and baking and has high bond strength.

**CONSTITUTION:** Powder of one or more metals selected from Pt, Pd, Ag and Au is blended with glass frit having  $\geq 700^{\circ}\text{C}$  crystallization temperature to give a resistor for aluminum nitride heater having 0.05-10 $\Omega$ /square sheet resistivity after baking.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-300249

(43) 公開日 平成4年(1992)10月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/58	1 0 4 A	8821-4G		
	Y	8821-4G		
H 0 5 B 3/14	B	8715-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-63306	(71) 出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月27日	(71) 出願人	000101385 アダマンド工業株式会社 東京都足立区新田1丁目16番7号
		(71) 出願人	000003506 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
		(72) 発明者	小松 政男 東京都板橋区赤塚新町3-34-2-101
		(74) 代理人	弁理士 小杉 佳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウムヒータ用抵抗体及び抵抗ペースト組成物

(57) 【要約】

【目的】 窒化アルミニウム焼結体上に形成したヒータ用の抵抗発熱体を提供する。この発熱体はペースト状のものを窒化アルミニウム焼結体の表面に印刷して焼成することにより形成した接着強度の大きい抵抗体である。

【構成】 Pt、Pd、Ag、Auから選ばれた一種以上の金属粉末と、結晶化温度が700℃以上のガラスフリットを配合し、焼成後の面積抵抗率が0.05～10Ω/□である窒化アルミニウムヒータ用抵抗体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金、パラジウム、銀、金の群より選ばれる一種以上の金属粉末及び結晶化温度が700℃以上のガラスフリットからなり、焼成後の面積抵抗率が0.05Ω/□以上10Ω/□以下であることを特徴とする窒化アルミニウムヒータ用抵抗体。

【請求項2】 白金、パラジウム、銀、金の群より選ばれる一種以上の金属粉末及び結晶化温度が700℃以上のガラスフリットからなり、焼成後の面積抵抗率が0.05Ω/□以上10Ω/□以下であることを特徴とする窒化アルミニウム用抵抗ペースト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒化アルミニウムヒータ用抵抗体及び抵抗ペースト組成物に関し、特に窒化アルミニウム焼結体上にヒータ用の抵抗発熱体としてパターン形成された抵抗体及び抵抗ペースト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 窒化アルミニウム焼結体は、電気的絶縁性に優れ、特に非常に高い熱伝導率を持つ材料として、例えばレーザ素子やマイクロ波送信機用等のハイパワーハイブリッドICや、高集積密度のLSIの基板への応用が有望視されている。また、その高い熱伝導率に加えて熱膨張率がアルミナの半分以下と小さいので、非常に高い耐熱衝撃性を有している。この性質を応用すれば優れたヒータ用構造材として用いることができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、窒化アルミニウム焼結体をヒータ用途に供する場合、表面に厚膜印刷法等で抵抗発熱体のパターンを形成しようとしても、ペーストに含まれるガラスフリット成分が窒化アルミニウムを酸化するしまい、その結果として強い金属膜と基板との接合層が形成されず、高い密着強度が得られない。厚膜HIC用導体ペーストまたは抵抗体ペーストを代用する手段も考えられるが、前者は抵抗値が0.05Ω/□未満と小さく、後者は抵抗値が10Ω/□以上と大きいので、ヒータ用途として使用するのには難があった。したがって、ニクロム線などの発熱体素線を焼結体の周囲に巻き付ける以外にヒータ用に用いることは不可能であった。

【0004】 本発明は上記問題点を克服し、窒化アルミニウム焼結体への接着強度が大きい抵抗体層を形成した、窒化アルミニウムヒータ用抵抗体及び抵抗ペースト組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、白金、パラジウム、銀、金の群より選ばれる一種以上の金属粉末及び結晶化温度が700℃以上のガラスフリットを配合することに

よって、焼成後の面積抵抗率が0.05Ω/□以上10Ω/□以下での窒化アルミニウム焼結体への接着強度が大きい抵抗体層及び抵抗ペースト組成物を形成することができることを見出し、本発明に到達した。

## 【0006】

【作用】 本発明に用いる金属粉末としては、白金、パラジウム、銀、金の群より選ばれる一種以上の金属粉末である。二種以上の金属を使用する場合は、単体の混合物の他、予め合金化された粉末を利用してもよい。また、抵抗温度係数の向上や焼結の促進のために、他の白金元素等を少量添加しても差し支えない。

【0007】 白金、パラジウム、銀、金はすべて高温下での耐酸化性が高く、ヒータ用発熱抵抗体として用いた時の経時劣化が少ない。これらの金属の配合割合は任意であり、目的の抵抗温度特性や面積抵抗率を勘案して適宜選択する。結晶化温度が700℃以上の結晶化ガラスフリットとしては、例えばSiO<sub>2</sub> 25-30wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7-15wt%、CaO 15-24wt%、TiO<sub>2</sub> 8-15wt%、ZnO 20-30wt%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-5wt%の割合で含有するものが挙げられる。この結晶化ガラスフリットの結晶化温度が700℃に満たないと、高温でのヒータ作動中に溶融または軟化してしまう恐れがあり、実用に供することができない。結晶化ガラスフリットの金属粉末に対する配合量には特に制約はなく、配合量に対して面積抵抗率が指数関数的に増加するので、目的とする面積抵抗率によって決定される。

【0008】 面積抵抗率は0.05Ω/□未満でも10Ω/□超でもヒータ用発熱抵抗体として用いるには不適なのでこの範囲に限定した。この範囲に抵抗値を収めるためには、金属粉末に対する結晶化ガラスフリットの量を増減する。本発明組成物において、金属粉末並びに結晶化ガラス粉末の他に結晶化温度の調整や密着強度をさらに向上させる目的でZnO、BiO<sub>2</sub>、CdO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の無機酸化物を配合しても差し支えない。これら無機酸化物の添加量には特に制限はないが、金属粉末100重量部に対して20重量部以下の範囲で添加すると好適である。

## 【0009】

【実施例】 以下に実施例を挙げて本発明の詳細を説明するが、もとより本発明は実施例の範囲に限定されるものではない。表1、表2に示す配合にしたがって、各種金属粉末と結晶化ガラスを有機ビヒクルと共に三本ロール機にて混練・分散を行ってペーストを得た。ただし、金属粉末としてはすべて平均粒径0.1~1.5μmのものをを用いた。ただし、表中のガラス粉Aは結晶化温度750℃のZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系、ガラス粉B、Cはそれぞれ結晶化温度800℃、875℃のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>系の結晶化ガラスフリットであ

る。このペーストを川崎製鉄製窒化アルミニウム基板上に印刷し、空气中ピーク温度950℃、ピーク温度保持時間7分、入口から出口まで40分でベルト炉で焼成した。ベルト炉には光洋リンドバーグ社製パイロットII型ベルト炉を用いた。

【0010】基板上には2mm×2mmのパッドを10個形成し、焼成終了後無電解N1メッキを施した後6/4ハンダ浴中に基板を5秒間浸漬し、それぞれのパッド上に0.8mmのスズ被覆銅線をハンダ付けし、90度ピール試験を行い、接着強度を測定した。これらの結果\*10

\*を表1、表2に示した。抵抗値の値は基板上に形成した長さ171mm、幅0.4mmのパターンの両端を電子式抵抗計で測定した。また、このパターンに100Wの消費電力になるように電流を2000時間通電し、その後の抵抗値の変化を調べた。

【0011】これらの結果から分かるように本発明の抵抗体は平均4kg/2mm□以上と強く、また通電後の抵抗値の劣化も少なく、実用的であることが分かる。

【0012】

【表1】

実施例 No.		1	2	3	4	5	6
配 合	金属粉末	白金粉 パラジウム粉 銀粉 金粉	100	100	100	100	100
	ガラス粉	A粉 B粉 C粉	10	10	10	10	7
	その他	ZnO TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>			1	3	1
特 性	有機ビヒクル		35	35	30	30	25
	表面性状		良好	良好	良好	良好	良好
	接着強度 (kgf/2mm□)		6.5	6.0	7.0	7.0	4.5
	面積抵抗率 (Ω/□)		0.30	0.32	0.81	0.10	0.05
	通電後面積抵抗率 (Ω/□)		0.33	0.35	0.85	0.12	0.06

【0013】

【表2】

実施例 No.			7	8	9	10	11	12
配 合	金属粉末	白金粉 パラジウム粉 銀粉 金粉	80 20	10 90	50 50	70 30	20 70 10	20 60 10
	ガラス粉	A粉 B粉 C粉	9 1	15	20	10 5	10	10
	その他	ZnO TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	1 1	1	1 1		1 2	1
特 性	有機ビヒクル		35	30	30	30	35	30
	表面性状		良好	良好	良好	良好	良好	良好
	接着強度 (kgf/2mm□)		6.0	6.5	7.0	5.5	6.0	5.5
	面積抵抗率 (Ω/□)		0.50	0.13	5.09	1.50	0.70	0.80
	通電後面積抵抗率 (Ω/□)		0.54	0.15	5.33	1.57	0.71	0.80

【0014】

【発明の効果】本発明による窒化アルミニウムヒータ用抵抗体は窒化アルミニウム焼結体の表面に主として印刷

によって塗布し焼成することにより、接着強度が大きい抵抗体として形成することができるもので、その工業的利用価値は大である。

## フロントページの続き

(71)出願人 000224798  
同和鉱業株式会社  
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号  
(72)発明者 中野 正  
千葉県川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技  
術研究本部内  
(72)発明者 佐藤 弘志  
千葉県川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技  
術研究本部内

(72)発明者 熊谷 正人  
千葉県川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技  
術研究本部内  
(72)発明者 船橋 敏彦  
千葉県川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技  
術研究本部内  
(72)発明者 佐伯 周二  
大津市陽明町8-7  
(72)発明者 岡田 駿  
逗子市沼間5丁目 765-120  
(72)発明者 末広 雅利  
京都市西京区川島栗田町50-8

BEST AVAILABLE COPY